

Válaszok Dr. Macskási Levente opponensi bírálatára

Simon-Stöger Lilla Rita „Olefin-maleinsav-anhidrid alapú kompatibilizáló adalékok hatásának vizsgálata hulladék elasztomert tartalmazó polimerekben” című

PhD értekezése kapcsán

Mindenekelőtt hálás köszönetemet szeretném kifejezni Bíráló Úr felé, hogy dolgozatom bírálatának elkészítését rendkívüli alapossággal és mindvégig támogató kritikával végezte, nem sajnálva arra időt és energiát. Köszönöm, hogy rendkívüli mértékben hozzájárult ahhoz, hogy a műhelyvitán bemutatottakhoz képest értékeesebb és kiforrottabb munka születhessen.

Irodalmi részre vonatkozólag

„41. oldal 20. ábrája a dolgozat kulcsdiagramja, és mint olyan egykomponensű polimer ömledékekre vonatkozik. A vonatkozó hivatkozás alapján egy „ököl szabályról” van szó, a szerző ezt feltétel nélkül elfogadja és nem támasztja alá molekulaszervezeti bizonyítékokkal az oszcillációs reometriával meghatározott tárolási és veszteségi modulusz görbék metszéspontjának horizontális és vertikális eltolódásának okait. A jövőben pl. különböző (más módszerekkel megmért) térhálófokú polietilénekkel, továbbá szűk-, közepes- és széles molekulatömegű, valamint lineáris és bizonyítottan elágazó szerkezetű polietilénekkel végzett kísérletekre van szükség a tisztánlátás érdekében. Ha elfogadjuk az ökölszabályt, akkor azt kell megválaszolni, hogy kétkomponensű polimer ömledékekre lehet-e és ha igen, milyen feltételek mellett alkalmazni, valamint igazolni kell, hogy a metszéspontnak tekintett „látszólagos molekulatömeg” milyen kapcsolatban áll a 70% HDPE/30% EPDM tartalmú blend (keverék) molekulatömegével.

A Bíráló Úr különböző térhálófokú, molekulatömegű és eltérő szerkezetű polietilénekre vonatkozó javaslatával maximálisan egyetértek, a jövőben tervezünk ilyen jellegű méréseket a kétségek kizárása céljából.

A 41. oldal 20. ábrájára vonatkozó ökölszabályt a továbbiakban is fenntartom, illetve elfogadom egykomponensű rendszerekre vonatkozólag. Az ökölszabály eredeti formájában nem alkalmazható kétkomponensű rendszerekre. Kétkomponensű rendszerek esetében véleményem szerint szükséges elkülöníteni két polimer által, valamint egy polimer és töltőanyag/töltőanyagok által alkotott kétkomponensű rendszereket. Előbbiek okán vezettem be a keresztezési körfrekvenciából adódó „látszólagos molekulatömeg” fogalmát polimer/töltőanyag rendszerekre, amely egykomponensű polimerek esetében a keresztezési körfrekvenciának felel meg, azonban kétkomponensű rendszer esetében nem a vizsgált minták viszonylagos molekulatömegéről ad információt. Ezt az állítást bizonyítja a dolgozat 20. táblázata, hiszen az eltérő szemcsemérettel rendelkező EPDM frakciókat minden esetben 30%-ban kevertem bele a w-HDPE-be, és az állandó összetétel ellenére különböző keresztezési körfrekvenciákat kaptam, az pedig bizonyos, hogy a mátrix molekulatömege nem változott meg pusztán az eltérő szemcseméretből adódóan. Ennek tükrében a látszólagos molekulatömeg az összehasonlítható blendek valós, viszonylagos molekulatömegére nézve nem szolgáltat információt, azonban a szemcsék diszpergáltságából adódó homogenitás számszerűsíthető annak segítségével, ahogyan azt a 3. tétel c) alpontjában megfogalmaztam.

Eredmények és értékelésük részre vonatkozólag

„61. oldal – hogyan hatott a szakadási nyúlásra?

Az AD-2 és AD-3 kísérleti adalékok közel azonos mértékben növelték meg a szakadási nyúlást (31. ábra/b)(AD-2: 86%, AD-3: 83%), míg az AD-1 kísérleti adalék csökkentette a jellemzőt (8%), továbbá PB kereskedelmi adalék hozzáadásának hatására is növekedést (68%) tapasztaltam a szakadási nyúlásban az adalék nélküli c₂-HDPE-hez (13%) képest. Adalék nélküli és adalékolt c₂-HDPE esetében azonban keresztezési körfrekvenciák nem adódtak, az FT-IR területarányokban adalékolás hatására tapasztalható eltolódás alapján nem voltak levonhatók a mechanikai jellemzőkhöz és az adalékok eltérő funkciós csoport arányához kapcsolható megalapozott összefüggések, melyek w-HDPE alapanyag esetén igen.

„63. oldal – láncszakadás, térhálósodás említése túlzó, meggyőzőbb lenne az MFR mérés”

Az eltérő hőmérsékleten feldolgozott, adalékolatlan, különböző összetételű w-HDPE/EVA blendek MVR értékeit a dolgozat 36. –M Melléklete tartalmazza, amely alátámasztja a leírtakat, így bízom benne, hogy a Bíráló Úr számára is elegendő meggyőző erővel rendelkezik.

„64. oldal – keresztkötések és enyhe térhálósodás említése MFR mérések nélkül nem indokolt”

A keresztkötések létrejöttét/enyhe térhálósodást véleményem szerint egyértelműen alátámasztja az MVR-ben bekövetkezett hol kisebb mértékű, hol pedig drasztikusabb csökkenés, amely a 36. –M Mellékletben található. A Bíráló Úr MVR kapcsán ismételtén feltett kérdése rávilágít számomra, hogy az MVR mérés eredményei helyet kaphattak volna az érdemi Eredmények és értékelésük részben is, a Mellékletek helyett.

„65. oldal - 1. bekezdés fejtegetése valószínűleg igaz, kifejtendő, hogyan képzelhető el kémiaiag”

Nyírás és hő hatására a polietilén és az etilén-vinil-acetát molekulaláncában is gyökök keletkeznek. Az EVA termikus degradációja a szakirodalom szerint akár már 150°C-on is megkezdődhet és térhálósodáson keresztül zajlik, melyet ecetsav kilépés is kísér. Feltehetőleg az EVA önmagában is térhálósodik, illetve annak etilén része a hulladék polietilénből keletkezett alkil-gyökökhöz is kapcsolódhat. Felmerülhet a kérdés, hogy esetleg interpenetrális hálózat (IPN) valamely típusa (részleges vagy teljes) keletkezik, de az említett szerkezet kialakulásához jellemzően minimum 50% EVA-tartalom szükséges a szakirodalom szerint.

„67. oldal - mit értünk a kismértékben tartalmazott térhálón, milyen új kémiai kötések jöttek létre?”

Óvatosan bántam a térhálós kifejezéssel, a „kismértékben” arra utal, hogy a 40. ábra/a alapján a tárolási modulusz kis körfrekvenciák esetén kezdetben platószerű volt, majd növekedést mutatott, továbbá nagyobb volt a veszteségi modulusznál. A nagy térhálóssági fokkal rendelkező anyagok tárolási modulusza szinte változatlan marad a teljes körfrekvencia tartományon, ezért használtam a „kismértékben” kifejezést. Az új kémiai kötések kifejezés alatt a keresztkötések létrejöttét értettem.

„68. oldal – A reológiai jellemzők vizsgálata... kapcsán az a véleményem, hogy csak MFR méréssel együtt helytálló a következtetés”

A Bíráló Úr megjegyzését elfogadom és egyet is értek vele. A kiemelt részben a kérdéses következtetéseket a szakirodalom feldolgozása során tapasztaltak alapján vontam le. A jövőben a saját eredményeim alapos alátámasztása céljából minden esetben segítségül hívom az MVR mérést, amely biztos következtetéseket enged levonni, az oszcillációs reológiai eredmények kiegészítéseként.

„A 70. és 73. oldal magyarázatai és a 42. ábra adatai ellentmondásokat tartalmaznak. Az AD-2 minta 220°C-os értékének helyessége kétségeket támaszt, és mivel ez fontos következtetésekhez vezet, kérem ennek alapos, egyben tömör kifejtését”

A Bíráló Úrnak teljes mértékben igaza van. Sajnálatos módon a 42. ábrán a kísérleti adalékokkal (AD-2, AD-4) kompatibilizált blendek szakadási nyúlás értékeit figyelmetlenségből adódóan felcserélve ábrázoltam, mindkét feldolgozási hőmérsékleten (180°C, 220°C). Az MVR értékek ábrázolása helyes volt, a szakadási nyúlások adott adalékokhoz tartozó helyes értékeit mutatja be a 39. ábra/c. Bízom benne, hogy ez feloldja az említett ellentmondásokat.

Az AD-2 adalékot tartalmazó 220°C-on feldolgozott minta kiugró szakadási nyúlásával kapcsolatban bennem is felmerülő kétségek eloszlátása okán, már korábban reprodukáltam a mintát és az eredetivel megegyező értékeket kaptam.

Tézisekre vonatkozólag

„Az 1. tézist elfogadom azzal a megjegyzéssel, hogy a Jelölt konkrétan megfogalmazza, hogy az adalékok hogyan befolyásolják ténylegesen az oszcillációs reometriával meghatározott keresztezési frekvenciákat, az FT-IR spektrumból számított területarányokat, valamint a szakadási nyúlásokat.”

Köszönöm a Bíráló Úr megjegyzését, az eredeti tézispontok ismertetését követően a kérdésnek megfelelően konkretizálnám azokat.

1. tézispont

Polimerek hagyományos mechanikai vizsgálati módszereit kibővítve korszerű oszcillációs reológiai, SEM és FT-IR vizsgálatokkal hengerszákon feldolgozott hulladék HDPE esetén megállapítottam, hogy a tulajdonságmódosító hatás befolyásolható az olefin-maleinsav-anhidrid kopolimer alapú adalékok félészter funkciók csoportjának arányával, valamint 29% alatti félészter funkciók csoport arány esetén azonos.

1./a) altézispont

Az oszcillációs reológiával meghatározott keresztezési körfrekvenciákban, a funkciók csoportokra jellemző rezgések FT-IR területarányaiban és a szakadási nyúlásban mért azonos mértékű eltolódással mutattam ki az adalékok azonos tulajdonságmódosító hatását.

Konkrét megfogalmazással:

A 29% alatti félészter funkciók csoportot tartalmazó adalékok azonos mértékben csökkentik mind az oszcillációs reológiával meghatározott keresztezési körfrekvenciákat, mind az FT-IR spektrumokból meghatározott metil/metilén csoportok és oxigéntartalmú-/metilén csoportok területarányát és azonos mértékben növelik a minták szakadási nyúlását.

1./b) altézispont

A jellemző rezgésekhez tartozó integrált FT-IR területarányok alapján arra a következtetésre jutottam, hogy az olefin-maleinsav-anhidrid kopolimer alapú adalékok közvetett antioxidáns hatást fejtettek ki a hulladék HDPE-ben, valószínűleg a degradációs folyamatok korlátozása révén.

Konkrét megfogalmazással:

A 29% alatti félészter funkciók csoportot tartalmazó adalékok közvetett antioxidáns hatást fejtenek ki az FT-IR spektrumokból meghatározott oxigéntartalmú-/metilén csoportok csökkent területaránya alapján, valószínűleg a degradációs folyamatok korlátozása révén.

„A 3. tézist elfogadom azzal a kikötéssel, ha Jelölt a (b) alponthban szereplő, általa bevezetni kívánt „látszólagos molekulatömeg” fogalmát, melyet a [178] irodalmi hivatkozással kapcsolatos tájékoztató anyag alapján fogalmazott meg, és szigorúan egykomponensű polimer ömledékekre érvényes, kétkomponensű rendszerekre értelmezi, különös tekintettel arra, hogy ennek elfogadásától függ a (c) és (d) alpont elfogadása, a (d) alponthban a becslés mibenlétére ok-okozati összefüggést fogalmaz meg.

Köszönöm a Bíráló Úr megjegyzését, az alábbiakban kívánok eleget tenni a kikötésnek.

3./b) altézispont

A hulladék EPDM őrleményt tartalmazó polimerek keresztezési körfrekvencia adatai alapján bevezettem a „látszólagos molekulatömeg” fogalmát, és megállapítottam, hogy a különböző blendek látszólagos molekulatömege egymáshoz képest becsülhető a keresztezési körfrekvenciák szerint.

Kétkomponensű diszperz rendszert tekintve, vagyis hulladék elasztomer töltőanyagot megegyező koncentrációban, de eltérő szemcsemérettel tartalmazó polimerek esetén a frekvenciasöpréssel nyert keresztezési körfrekvencia elhelyezkedése nem az egykomponensű polimer ömledékekre érvényes relatív molekulatömegről nyújt információt, így az csak legfeljebb látszólagos molekulatömegnek nevezhető. Azért választottam ezt az elnevezést, mert a keresztezési körfrekvenciák mégis többletinformációt nyújtanak a vizsgált blendekről, melyet a dolgozat 20. táblázata támaszt alá, hiszen az eltérő szemcsemérettel rendelkező EPDM frakciókat minden esetben 30%-ban kevertem bele a w-HDPE-be, és az állandó összetétel ellenére viszont különböző keresztezési körfrekvenciákat kaptam, az pedig bizonyos, hogy a mátrix molekulatömege nem változott meg pusztán az eltérő szemcseméretből adódóan. A3./b altézispontban maga a fogalom még nem nyer igazán értelmet, csak bevezetésre kerül, azonban a 3. tézis c) alpontjában megfogalmazottak szerint a szemcsék diszpergáltságából adódó homogenitás számszerűsíthető annak segítségével.

3./d) altézispont

Megállapítottam, hogy egy adott hulladék elasztomer frakció szemcseméret eloszlásának ismeretében becsülhető a blend keresztezési körfrekvenciája, az adott hulladék elasztomer frakciót alkotó kisebb szemcseméret tartományokat tartalmazó polimerek oszcillációs reológiával meghatározott keresztezési körfrekvenciái alapján.

A 3/d) altézispont megfogalmazása során talán szerencsésebb lett volna a „kiszámítható” kifejezés használata a „becsülhető” szó helyett. Az altézis arra vonatkozik, hogy amennyiben már ismerjük/megmértük az adott frakciók keresztezési körfrekvenciáját/látszólagos molekulatömegét, akkor azok átlagolásával kiszámítható, hogy több frakció együttes polimerbe való keverésekor mekkora keresztezési körfrekvencia adódik. Ezt alátámasztja, hogy a teljes frakcióra vonatkozó számított érték és a mért érték közel megegyező (20. táblázat).

„A 4. tézis (a-d) alpontjait változtatás nélkül elfogadom, az (e) alpont elhagyását javaslom. ”

Köszönöm a 4. tézis a-d) alpontjaira vonatkozó elfogadást. A Bíráló Úr e) alpontra tett megjegyzését elfogadom, és teljes mértékben egyetértek vele. Számomra ugyan nagy eredmény volt a kísérleti kompatibilizáló adalékok szerkezeti hatásának oszcillációs reológiával való kimutathatósága, de az e) pont valóban csak megállapítás értékű.

A dolgozat nyelvezetére vonatkozólag

„Továbbra is kifogásolom a műszakilag és különösen tudományosan elfogadhatatlan „söprés” tükörfordítást, az angol „amplitude sweeps and frequency sweeps” magyar megfelelője az amplitúdó függés és frekvencia függés kifejezés lehet.”

Szeretnék a Bíráló Úr amplitúdó- és frekvenciasöpréssel kapcsolatban megfogalmazott kritikájára reagálni. Mielőtt a dolgozatomat elkezdtem volna írni, számomra is kihívást jelentett, milyen kifejezést használjak a szóban forgó vizsgálatokra. Mivel azonban több, már elfogadott PhD értekezésben, diplomadolgozatban és szakdolgozatban* is ezt a kifejezést használták, így bátorkodtam én is ebben formában használni azt.

*Szabó-Nótin Beatrix: Almatörköly, mint természetes állománykialakító alkalmazási lehetőségei gyümölcsstermékekben. PhD értekezés. 2016. Szent István Egyetem.

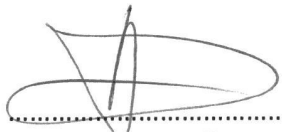
*Zeke Ildikó Csilla: Fagyasztott élelmiszer-emulziók stabilitásának vizsgálata. PhD értekezés. 2015. Budapesti Corvinus Egyetem.

*Skardelli Marcell: Nanoszálak termomechanikai tulajdonságainak vizsgálata és elemzése. Diplomadolgozat. 2016. Budapesti Műszaki és Gazdaságtudományi Egyetem.

*Klinger Dávid: PP és szálerősített PP kompozit anyagok kúszási viselkedésének leírása a hőmérséklet-idő ekvivalencia segítségével. Szakdolgozat. 2012. Budapesti Műszaki és Gazdaságtudományi Egyetem.

Kőkuti Zoltán PhD értekezésében (Szilikonolaj nemlineáris viszkoelasztikus tulajdonságainak mérése és modellezése, 2015. Szegedi Tudományegyetem) amplitúdó pásztázást és frekvencia pásztázást említ, azonban ezek a kifejezések számomra jobban köthetők a mikroszkópikus vizsgálatokhoz, választásom ezért nem erre esett.

Kelt: Veszprém, 2021. március 18.



Simon-Stóger Lilla Rita
doktorjelölt